

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Oktober 2005 (06.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/093007 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 11/06**,
H05B 33/14, H01L 51/30, C07D 487/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002697

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. März 2005 (14.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 014 534.2 23. März 2004 (23.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GESSNER, Thomas**
[DE/DE]; Gundolfstr. 1, 69120 Heidelberg (DE).
LENNARTZ, Christian [DE/DE]; Hans-Purrmann-Str.
24, 67105 Schifferstadt (DE). **SCHMIDT, Hans-Werner**
[DE/DE]; Lisztstr. 26, 95444 Bayreuth (DE). **THE-
LAKKAT, Mukundan** [IN/DE]; Hussengutstr. 41, 95445
Bayreuth (DE). **BAETE, Markus** [DE/DE]; Schulstr. 5,
95508 Kulmain (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; ISENBRUCK BÖSL
HÖRSCHLER WICHMANN HUHNS, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRIAZOLE DERIVATIVES AND USE THEREOF IN ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES (OLEDs)

(54) Bezeichnung: TRIAZOLDERIVAT UND VERWENDUNG VON TRIAZOLDERIVATEN IN ORGANISCHEN LEUCHT-
DIODEN (OLEDs)

(57) Abstract: The invention relates to the use of triazole derivatives selected from the group consisting of triazolopyrimidine deriva-
tives and triazolouracil derivatives in organic light-emitting diodes (OLEDs). The invention also relates to an OLED containing at
least one of said organic triazole derivatives, to a light-emitting layer containing at least one of said triazole derivatives, to an OLED
containing the inventive light-emitting layer, to a device containing an inventive OLED, and to specific novel triazole derivatives.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Triazolderivaten ausgewählt aus der Gruppe be-
stehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten in organischen Leuchtdioden (OLEDs), ein OLED enthaltend
mindestens eines der genannten organischen Triazolderivate, eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens eines der ge-
nannten Triazolderivate, ein OLED enthaltend die erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht, eine Vorrichtung, die ein erfin-
dungsgemäßes OLED enthält sowie spezielle neue Triazolderivate.

WO 2005/093007 A1

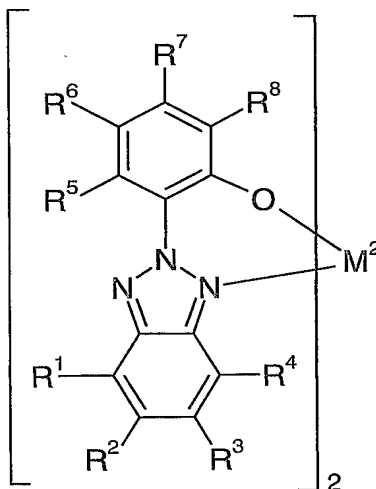
Triazolderivate und Verwendung von Triazolderivaten in organischen Leuchtdioden (OLEDs)

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Triazolderivaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten in organischen Leuchtdioden (OLEDs), ein OLED enthaltend mindestens eines der genannten organischen Triazolderivate, eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens eines der genannten Triazolderivate, ein OLED enthaltend die erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht, eine Vorrichtung, die ein erfindungsgemäßes OLED enthält sowie spezielle neue Triazolderivate.

In organischen Leuchtdioden (OLED) wird die Eigenschaft von Materialien ausgenutzt, Licht zu emittieren, wenn sie durch elektrischen Strom angeregt werden. OLEDs sind insbesondere interessant als Alternative zu Kathodenstrahlröhren und Flüssigkristalldisplays zur Herstellung von Flachbildschirmen. Aufgrund der sehr kompakten Bauweise und des intrinsisch niedrigeren Stromverbrauchs eignen sich Vorrichtungen enthaltend OLEDs insbesondere für mobile Anwendungen, zum Beispiel für Anwendungen in Handys, Laptops usw.

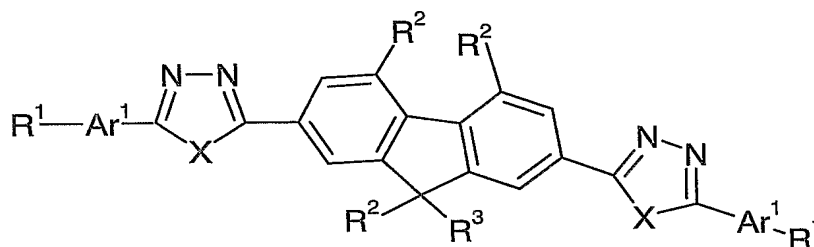
Es wurden zahlreiche Materialien zur Anwendung in OLEDs vorgeschlagen. Der Einsatz von speziellen Triazolderivaten in OLEDs wurde ebenfalls bereits erwähnt.

EP-A 0 710 655 betrifft grün emittierende Benzotriazol-Metallkomplexe zur Verwendung in Licht-emittierenden Elementen. Die eingesetzten Benzotriazol-Metallkomplexe weisen die folgende Formel auf:

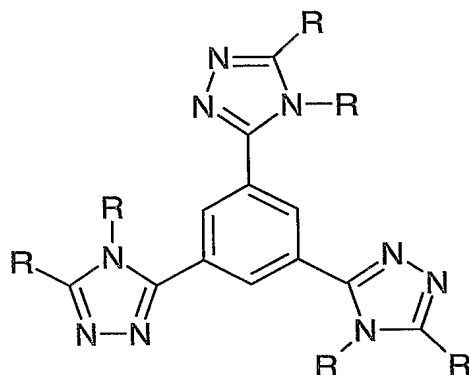


EP-A 0 875 947 betrifft blau emittierende organische LEDs mit Oxadiazol-, Thiadiazol- oder Triazolderivaten in der elektrolumineszierenden Schicht. Diese Derivate weisen die folgende Formel auf:

5



EP-A 0 704 436 betrifft Triazolderivate und daraus hergestellte organische elektrolumineszierende Elemente. Die Triazolderivate weisen die folgende Formel auf:



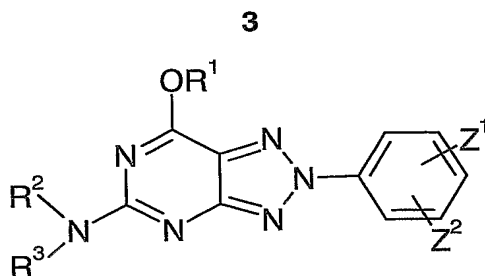
10 Die Triazolderivate werden dabei bevorzugt in der Elektronentransportschicht eingesetzt. Bei Variation der Reste sind die Triazolderivate grundsätzlich jedoch auch für Licht-emittierende Materialien geeignet.

Bei den vorstehend genannten Triazolderivaten handelt es sich um spezielle Verbindungen, wobei der Einsatz von Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten in

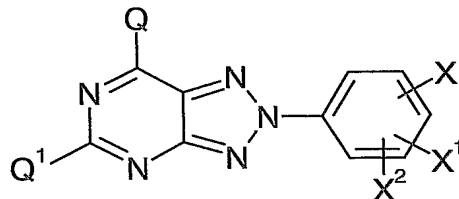
15 OLEDs nicht erwähnt wird.

Triazolopyrimidinderivate und Triazolouracilderivate sind im Stand der Technik bereits bekannt.

20 So betrifft DE-A 30 01 424 v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine der allgemeinen Formel

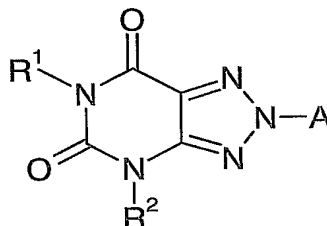


DE-A 27 49 902 betrifft ebenfalls v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine. Diese Verbindungen weisen die allgemeine Formel



5 auf.

DE-A 25 54 027 betrifft Triazolylverbindungen der allgemeinen Formel



worin A einen substituierten Phenylrest darstellt.

10

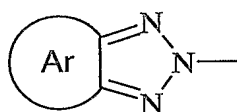
Die in DE-A 30 01 424, DE-A 27 49 902 und DE-A 25 54 027 offenbarten Verbindungen zeigen in gelöstem oder fein verteiltem Zustand eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz und können zum optischen Aufhellen von organischen Materialien eingesetzt werden.

15

Keines der drei vorstehend genannten Dokumente betrifft eine Elektrolumineszenz der offenbarten Triazolderivate bzw. deren Einsatz in OLEDs.

20

WO 03/105538 betrifft 2H-Benzotriazole und deren Einsatz in organischen Leuchtdioden. Die Benzotriazole weisen mindestens eine 2H-Benzotriazoleinheit der folgenden Formel auf:



worin Ar ein Aryl- oder Heteroarylrest sein kann. Zwar wird die Grundstruktur von Triazolopyrimidinderivaten in WO 03/105538 unter anderem erwähnt, jedoch ohne Angabe konkreter Substituenten.

- 5 Obwohl bereits Verbindungen bekannt sind, die im blauen, roten und grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums Elektrolumineszenz zeigen, ist die Bereitstellung von weiteren Verbindungen wünschenswert. Unter Elektrolumineszenz ist sowohl Elektrofluoreszenz als auch Elektrophosphoreszenz zu verstehen.
- 10 Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist daher die Bereitstellung von Verbindungen, die zu Elektrolumineszenz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, insbesondere im blauen bis blau-grünen Bereich, geeignet sind.

- Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von Triazolderivaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten, enthaltend mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus OH, O-Alkyl, O-Aryl, Halogen und Amino, und Triazolouracilderivaten in organischen Leuchtdioden (OLEDs) gelöst.
- 15

- Es wurde gefunden, dass die Triazolopyrimidinderivate, die mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus OH, O-Aryl, Halogen und Amino aufweisen, und Triazolouracilderivate Elektrolumineszenz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zeigen und somit als Emittermoleküle in OLEDs eingesetzt werden können.
- 20

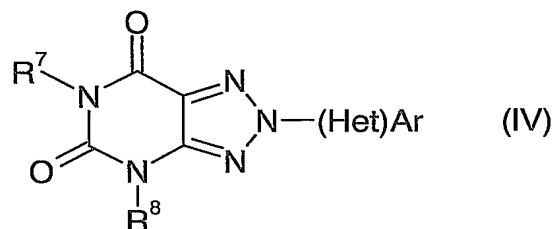
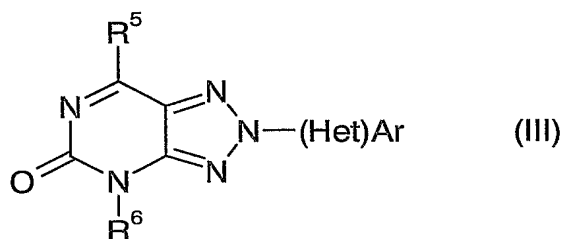
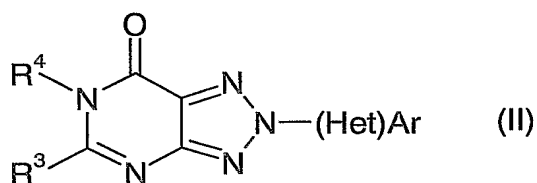
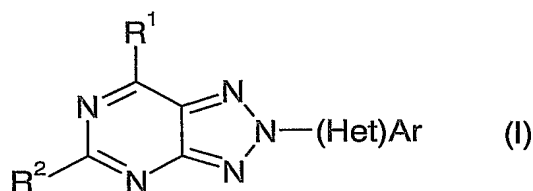
- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung der Triazolopyrimidinderivate und Triazolouracilderivate gemäß der vorliegenden Anmeldung als Emittermoleküle in OLEDs.
- 25

- Es ist ebenfalls möglich, die Triazolopyrimidinderivate und Triazolouracilderivate gemäß der vorliegenden Anmeldung als Wirtsmoleküle (Matrix) in der Emitterschicht einzusetzen.
- 30

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung der Triazolopyrimidinderivate und Triazolouracilderivate gemäß der vorliegenden Anmeldung als Wirtsmoleküle (Matrix) in der Emitterschicht.
- 35

Des Weiteren ist es denkbar, die genannten Triazolderivate auch in anderen Schichten eines OLEDs, zum Beispiel in der Elektronentransportschicht, einzusetzen.

- Bevorzugt sind die erfindungsgemäß verwendeten Triazolderivate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten ausgewählt aus Verbindungen der Strukturformeln I, II, III und IV:



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

R^1, R^2 unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, O-Alkyl, O-Aryl, Halogen oder Amino, wobei mindestens einer der Substi-

- tuenten R¹ oder R² OH, O-Alkyl, O-Aryl, Halogen oder Amino, bevorzugt Amino, bedeutet;
- R³, R⁵ unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, O-Alkyl, O-Aryl, Halogen oder Amino;
- 5 R⁴, R⁶, R⁷, R⁸ unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder Heteroaryl; oder
- R³ und R⁴ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 4- bis 8-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält und gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert oder substituier
- 10 (Het)Ar Aryl oder Heteroaryl.

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung haben die im Folgenden aufgeführten Begriffe die folgenden Bedeutungen:

15

- Unter Aryl ist ein Rest mit einem Grundgerüst von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 18 Kohlenstoffatomen zu verstehen, der aus einem aromatischen Ring oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen aufgebaut ist. Geeignete Grundgerüste sind zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl. Dieses Grundgerüst kann unsubstituiert sein (das heißt, dass alle Kohlenstoffatome, die substituierbar sind, Wasserstoffatome tragen), oder an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind zum Beispiel Alkylreste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl, Arylreste, bevorzugt C₆-Arylreste, die wiederum substituier
- 20 substituier oder unsubstituiert sein können, Styrylreste, Heteroarylreste, bevorzugt Heteroarylreste, die mindestens ein Stickstoffatom enthalten, besonders bevorzugt Pyridylreste, Alkenylreste, bevorzugt Alkenylreste, die eine Doppelbindung tragen, besonders bevorzugt Alkenylreste mit einer Doppelbindung und 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung. Unter Gruppen mit Donorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen +I- und/oder +M-Effekt aufweisen, und unter Gruppen mit Akzeptorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen -I- und/oder -M-Effekt aufweisen. Geeignete Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind Halogenreste, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyreste, Carbonylreste, Esterreste, Aminreste, Amidreste, CH₂F-Gruppen, CHF₂-Gruppen, CF₃-Gruppen, CN-Gruppen, Thiogruppen oder SCN-Gruppen. Ganz besonders bevorzugt tragen die Arylreste Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, F, Cl und Alkoxy, oder die Arylreste sind unsubstituiert. Bevorzugt ist der Arylrest ein C₆-Arylrest oder ein
- 35

- Naphthylrest, der gegebenenfalls mit mindestens einem der vorstehend genannten Substituenten substituiert ist. Besonders bevorzugt weist der C₆-Arylrest keinen, einen oder zwei der vorstehend genannten Substituenten auf, wobei der eine Substituent bevorzugt in para-Position zur weiteren Verknüpfungsstelle des Arylrests angeordnet ist und - im
- 5 Falle von zwei Substituenten - diese jeweils in ortho-Position zur weiteren Verknüpfungsstelle des Arylrestes angeordnet sind. Ganz besonders bevorzugt ist der C₆-Arylrest ein unsubstituierter Phenylrest. Der Naphthylrest ist bevorzugt 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl.
- 10 Unter Heteroaryl sind Heteroarylreste zu verstehen, die sich von den vorstehend genannten Arylresten dadurch unterscheiden, dass in dem Grundgerüst der Arylreste mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt ist. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Ganz besonders bevorzugt sind ein oder zwei Kohlenstoffatome des Grundgerüsts der Arylreste durch Heteroatome ersetzt. Insbesondere bevorzugt ist das
- 15 Grundgerüst ausgewählt aus Systemen wie Pyridyl, Imidazolyl, cyclischen Estern, cyclischen Amiden und fünfgliedrigen Heteroaromaten wie Thienyl, Pyrrolyl und Furyl. Das Grundgerüst kann an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind dieselben, die bereits bezüglich Aryl genannt wurden. Besonders bevorzugt ist Thienyl.
- 20 Unter Alkyl ist ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Alkylrest kann verzweigt oder unverzweigt sein und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Heteroatomen, bevorzugt
- 25 N, O oder S unterbrochen sein. Weiterhin kann der Alkylrest oder Alkylgruppe ein C₃-bis C₈-Cycloalkylrest, bevorzugt ein C₅- oder C₆-Cycloalkylrest sein, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Heteroatomen, bevorzugt N, O oder S unterbrochen sein kann, zum Beispiel Cyclopentyl und Cyclohexyl. Des Weiteren kann dieser Alkylrest mit einem oder mehreren bezüglich der Arylgruppen genannten Substituenten, insbesondere Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, substituiert sein. Es ist ebenfalls möglich, dass der Alkylrest eine oder mehrere Arylgruppen trägt. Dabei sind alle der vorstehend aufgeführten Arylgruppen geeignet. Besonders bevorzugt sind die Alkylreste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, i-Butyl, n-Butyl, t-Butyl, sec-Butyl, i-Pentyl, n-Pentyl, sec-Pentyl, neo-Pentyl,
- 30 n-Hexyl, i-Hexyl, sec-Hexyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl und n-Hexyl, insbesondere bevorzugt ist Methyl.
- 35

Unter O-Alkyl ist ein Alkoxyrest zu verstehen, der die allgemeine Formel $-OR^9$ aufweist. R^9 stellt dabei einen Alkylrest dar, wie er vorstehend definiert wurde. Besonders bevorzugt ist O-Alkyl somit O-Methyl, O-Ethyl, O-ⁱPropyl, O-^tButyl und O-ⁿHexyl. Ganz besonders bevorzugt ist O-Methyl.

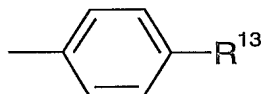
5

Unter O-Aryl ist ein Aryloxyrest zu verstehen, der die allgemeine Formel $-OR^{10}$ aufweist. R^{10} stellt dabei einen Arylrest dar, wie er vorstehend definiert ist. Ganz besonders bevorzugt ist O-Aryl, O-Phenyl, wobei der Phenylrest unsubstituiert ist.

- 10 Unter Halogen ist bevorzugt ein Substituent ausgewählt aus der Gruppe F, Cl und Br zu verstehen. Besonders bevorzugt ist Halogen Cl oder Br, ganz besonders bevorzugt Cl.

Unter Amino ist eine Aminogruppe der Formel $NR^{11}R^{12}$ zu verstehen. R^{11} und R^{12} sind dabei unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder Heteroaryl. Bevorzugte Alkyl-, Aryl- und Heteroarylgruppen sind bereits vorstehend erwähnt. Ganz besonders bevorzugt ist Dimethylamino. Des Weiteren können R^{11} und R^{12} gemeinsam mit dem N-Atom der Aminogruppe einen cyclischen Rest bilden. Dabei handelt es sich bevorzugt um einen fünf- oder sechsgliedrigen cyclischen Rest. Dieser kann neben dem Stickstoffatom einen oder mehrere weitere Heteroatome ausgewählt aus N, O und S enthalten. Ganz besonders bevorzugte cyclische Aminoreste sind Morpholino, Pyrrolidino und Piperidino. Ganz besonders bevorzugte Aminogruppen sind Dimethylamino, Morpholino, Pyrrolidino und Piperidino.

25 Unter (Het)Ar ist ein Arylrest oder ein Heteroarylrest zu verstehen. Geeignete Arylreste und Heteroarylreste sind bereits vorstehend genannt. Bevorzugt ist (Het)Ar ein Rest der Formel



30 worin R^{13} H, Alkyl, O-Alkyl, S-Alkyl, Aryl, O-Aryl, S-Aryl oder Alkenylaryl bedeutet. Dabei haben die Begriffe Alkyl, O-Alkyl, Aryl und O-Aryl die vorstehend angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt ist der Rest R^{13} H, OCH_3 , Phenyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann, besonders bevorzugt unsubstituiertes Phenyl, oder Styryl, das unsubstituiert ist.

Unter S-Alkyl ist ein Rest der allgemeinen Formel $S-R^{14}$ zu verstehen. R^{14} ist dabei ein Alkylrest, wie er vorstehend definiert wurde. Bevorzugt ist S-Alkyl somit S-Methyl, S-Ethyl, S-ⁱPropyl, S-^tButyl und S-ⁿHexyl, besonders bevorzugt ist S-Methyl.

- 5 Unter S-Aryl ist ein Rest der allgemeinen Formel $S-R^{15}$ zu verstehen. R^{15} ist dabei ein Arylrest, wie er vorstehend definiert wurde. Bevorzugt ist S-Aryl somit S-Phenyl, wobei der Phenylrest unsubstituiert ist.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Triazolderivate der Formel I, worin

R^1 Cl, OH, OCH₃, OPh oder Morpholino bedeutet, bevorzugt OH oder OCH₃, Cl oder Morpholino, besonders bevorzugt Cl oder Morpholino;

und/oder

15

R^2 OH, OCH₃, OPh, Piperidino, Pyrrolidino, Morpholino oder N(CH₃)₂ bedeutet, bevorzugt OH, N(CH₃)₂, Piperidino, Pyrrolidino oder Morpholino, besonders bevorzugt N(CH₃)₂.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Triazolderivate der Formel II oder III, worin

R^3, R^5 unabhängig voneinander OH, OCH₃, OPh, Piperidino, Pyrrolidino, Morpholino oder N(CH₃)₂ bedeuten, bevorzugt OH, N(CH₃)₂, Piperidino, Pyrrolidino oder Morpholino;

25

und/oder

R^4, R^6 unabhängig voneinander H, CH₃ oder Phenyl bedeuten, bevorzugt H.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Triazolderivate der Formel IV, worin

R^7 und R^8 unabhängig voneinander H, CH₃ oder Phenyl, bevorzugt CH₃, bedeuten.

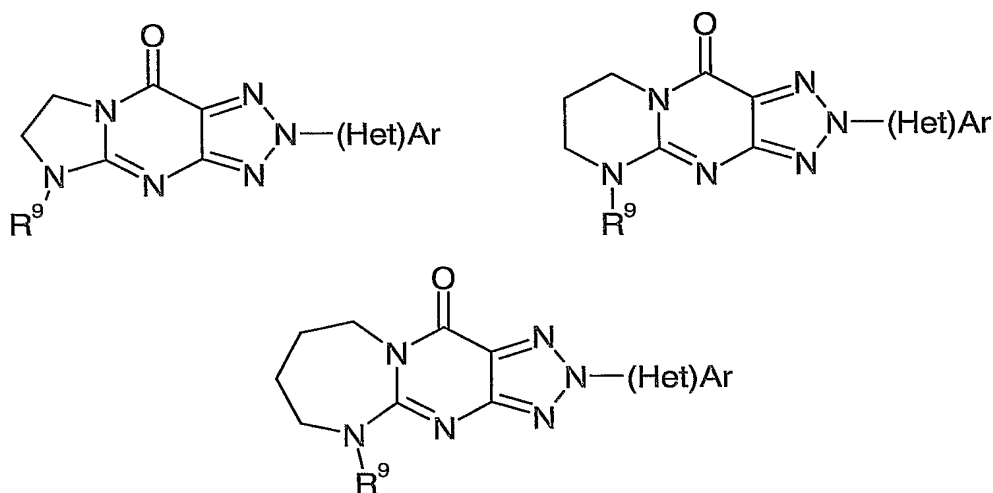
35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Triazolderivate der Formel II, worin

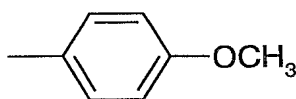
R³ und R⁴

gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, bevorzugt ausgewählt aus S, N und O, besonders bevorzugt ein weiteres N-Atom, enthält und gesättigt oder ungesättigt, bevorzugt gesättigt, ist, und unsubstituiert oder substituiert ist. Besonders bevorzugt weist der Ring einen Substituenten ausgewählt aus Alkyl und Aryl an dem einen weiteren N-Atom auf, während die übrigen Atome des Rings unsubstituiert sind (d.h. Wasserstoffatome tragen).

Ganz besonders bevorzugt weisen die Verbindungen der Formel II, worin R³ und R⁴ gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, die folgenden Strukturformeln auf:



worin R⁹ Alkyl oder Aryl bedeutet und (Het)Ar bereits vorstehend definiert ist. Bevorzugt bedeutet (Het)Ar



Die vorstehend genannten Triazolderivate sind hervorragend für den Einsatz in organischen Leuchtdioden (OLEDs) geeignet. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher organische Leuchtdioden enthaltend mindestens ein Triazolderivat,

wie es gemäß der vorliegenden Anmeldung definiert ist. Bevorzugt werden die Triazol-
derivate gemäß der vorliegenden Anmeldung in der Elektronen-leitenden Schicht oder
der Licht-emittierenden Schicht als Emitttermoleküle in OLEDs eingesetzt. Besonders
bevorzugt ist der Einsatz der Triazolderivate gemäß der vorliegenden Anmeldung in der
5 Licht-emittierenden Schicht von OLEDs als Emitttermoleküle.

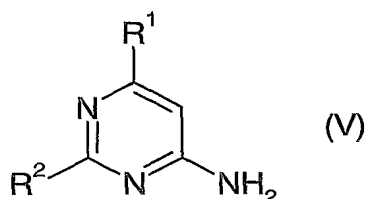
Die vorstehend genannten erfindungsgemäß verwendeten Triazolderivate können nach
dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden.

10 Übliche Verfahren sind zum Beispiel die Kupplung von geeigneten Aminen mit geeig-
neten Diazoniumsalzen mit anschließendem oxidativen Ringschluss.

Triazolderivate der Formel I können somit nach dem folgenden Verfahren hergestellt
werden:

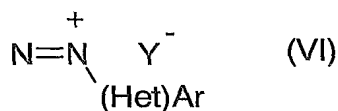
15

a) Kupplung eines Amins der Formel V



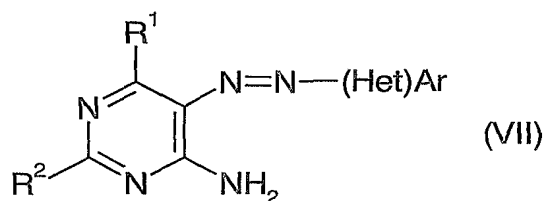
20

worin R^1 und R^2 die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit einem
Diazoniumsalz der Formel VI



worin (Het)Ar die vorstehend angegebene Bedeutung aufweist und Y^- ein Anion
bedeutet, zu einer Azoverbindung der Formel VII

25



worin R^1 , R^2 und (Het)Ar die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen;

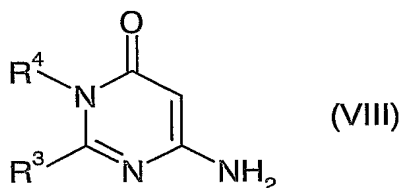
- b) oxidativer Ringschluss der Azoverbindung der Formel VII zu den gewünschten Triazolderivaten der Formel I.

5

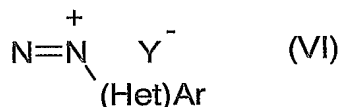
Die Verbindungen der Formel II können nach dem folgenden Verfahren erhalten werden:

- a) Kupplung eines Amins der Formel VIII

10

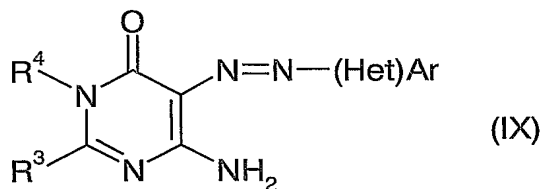


worin R^3 und R^4 die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit einem Diazoniumsalz der Formel VI



15

worin (Het)Ar die vorstehend genannte Bedeutung aufweist und Y^- ein Anion bedeutet, wobei eine Azoverbindung der Formel IX erhalten wird



20

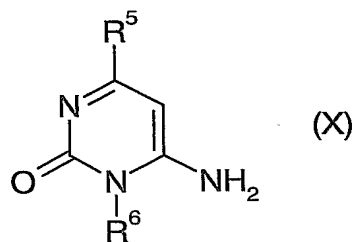
worin R^3 , R^4 und (Het)Ar die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen;

- b) oxidativer Ringschluss der Azoverbindung der Formel IX, wobei ein Triazolderivat der Formel II erhalten wird.

25

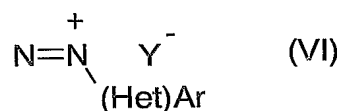
Die Verbindungen der Formel III können nach dem folgenden Verfahren erhalten werden:

- a) Kupplung eines Amins der Formel X



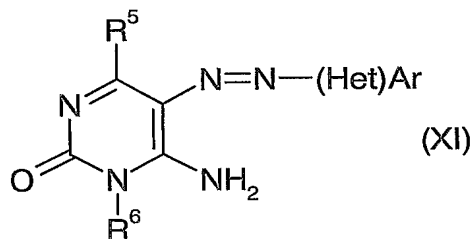
5

worin R^5 und R^6 die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit einem Diazoniumsalz der Formel VI



10

worin (Het)Ar die vorstehend genannte Bedeutung aufweist und Y^- ein Anion bedeutet, wobei eine Azoverbindung der Formel XI erhalten wird



15

worin R^5 und R^6 und (Het)Ar die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen;

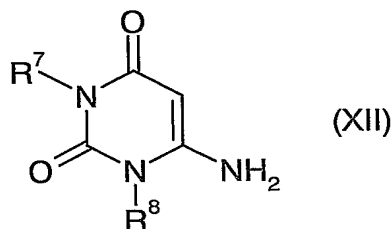
- b) oxidativer Ringschluss der Azoverbindung der Formel XI, wobei ein Triazolderivat der Formel III erhalten wird.

20

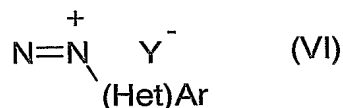
Die Verbindungen der Formel IV können nach dem folgenden Verfahren erhalten werden:

- a) Kupplung eines Amins der Formel XII

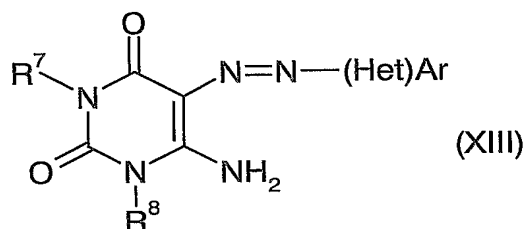
14



worin R^5 und R^6 die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit einem Diazoniumsalz der Formel VI



- 5 worin (Het)Ar die vorstehend angegebene Bedeutung aufweist und Y^- ein Anion bedeutet, wobei eine Azoverbindung der Formel XIII



- 10 entsteht, worin R^7 , R^8 und (Het)Ar die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen;

- b) oxidativer Ringschluss der Azoverbindung der Formel XIII, wobei ein Triazolderivat der Formel IV erhalten wird.

15 *Schritt a)*

Die als Kupplungskomponenten verwendeten Amine der Formeln V, VIII, X und XII sind aus der Literatur bekannt oder können in Analogie zu Literatur-bekannten Verfahren hergestellt werden. Siehe dazu J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 2864, J. Chem. Soc. 1962, 3172, Chem. Pharm. Bull. Japan 13 (1965), 557.

- 20 Die Diazoniumsalze der Formel VI können in üblicher Weise durch Diazotierung der entsprechenden Aniline erhalten werden. Diese Aniline sind bekannt oder können in Analogie zu dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel aus Chlornitrobenzolen durch Umsetzung mit einem geeigneten Alkohol und anschließende Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe. Das Anion in der Diazoniumsalze der
- 25 Formel VI ist bevorzugt ein Halogenanion, zum Beispiel Chlorid oder Bromid, ein Sulfation oder ein Tetrafluoroboration.

Die Kupplung eines Amins der Formel V, VIII, X oder XII mit einem Diazoniumsalz der Formel VI erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Bevorzugt wird die Kupplung einer Temperatur von -10 bis +20°C, besonders bevorzugt von 0 bis 10°C
5 vorgenommen.

Schritt b)

Der oxidative Ringschluss wird im Allgemeinen nach dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt, zum Beispiel nach einem Verfahren, wie in US 2,543,333 be-
10 schrieben. Der oxidative Ringschluss kann durch Einwirkung von verschiedenen Oxidationsmitteln bewirkt werden. Geeignete Oxidationsmittel sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise sind Chromsäure, Alkalibichromate, Wasserstoffperoxid, Bleitetraacetat, Kaliumferricyanid, Ferrichlorid und Kupfer(II)sulfat geeignet.

15 Der oxidative Ringschluss kann in sauren oder basischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. In sauren Lösungsmitteln, zum Beispiel wässriger Essigsäure, werden vorzugsweise Alkalibichromate, Wasserstoffperoxid oder Bleitetraacetat als Oxidationsmittel eingesetzt. In basischen Lösungsmitteln, zum Beispiel Pyridin-Wassergemischen, wird vorzugsweise Kaliumferricyanid oder Kupfer(II)sulfat verwendet. Besonders be-
20 vorzugt wird der oxidative Ringschluss mit Kupfer(II)sulfat in einem Pyridin-Wassergemisch bewirkt. Die Oxidation mit Kupfer(II)salzen, wie Kupfer(II)sulfat oder Kupfer(II)chlorid, lässt sich des Weiteren in Methanol oder Methanol-Wassergemischen in Gegenwart von Ammonium- oder Aminsalzen, wie Mono- oder Dialkanolaminen durchführen.

25 Bevorzugt wird der oxidative Ringschluss bei einer Temperatur von 70 bis 100°C, besonders bevorzugt 90 bis 100°C durchgeführt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Triazolderivate eignen sich zum Einsatz in OLEDs.
30 Bevorzugt werden sie in der Elektronentransportschicht oder in der Licht-emittierenden Schicht eines OLEDs eingesetzt. Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäß verwendeten Triazolderivate als Emittersubstanzen in OLEDs eingesetzt, da sie Lumineszenz (Elektrolumineszenz) in sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zeigen. Mit Hilfe der erfindungsgemäß verwendeten Triazolderivate ist es möglich,
35 Verbindungen bereit zu stellen, die Elektrolumineszenz im roten, grünen sowie im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums, in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsmuster, zeigen. Insbesondere ist es möglich, Verbindungen bereit zu stellen, die E-

lektrolumineszenz im blauen sowie im blau-grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums zeigen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine organische
5 Leuchtdiode (OLED) enthaltend mindestens ein Triazolderivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten gemäß der vorliegenden Anmeldung. Bevorzugte Triazolderivate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten sind bereits vorstehend genannt.

10

Organische Leuchtdioden (OLEDs) sind grundsätzlich aus mehreren Schichten aufgebaut:

1. Anode
2. Löcher-transportierende Schicht
- 15 3. Licht-emittierende Schicht
4. Elektronen-transportierende Schicht
5. Kathode

Die Triazolderivate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten werden bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht als
20 Emittermoleküle eingesetzt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens ein Triazolderivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten. Bevorzugte Triazolderivate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
25 Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten sind bereits vorstehend genannt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Triazolderivate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten können in Substanz – ohne weitere Zusätze - in der Licht-emittierenden Schicht vorliegen. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass neben den erfindungsgemäß eingesetzten Triazolderivaten ausge-
30 wählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten weitere Verbindungen in der Licht-emittierenden Schicht vorliegen. Beispielsweise kann ein fluoreszierender Farbstoff anwesend sein, um die Emissionsfarbe der als Emittermoleküls eingesetzten organischen Verbindung zu verändern.
35 Des Weiteren kann ein Verdünnungsmaterial eingesetzt werden. Dieses Verdünnungsmaterial kann ein Polymer sein, zum Beispiel Poly(N-vinylcarbazol) oder Polysilan. Das Verdünnungsmaterial kann jedoch ebenfalls ein kleines Molekül sein, zum Beispiel

4,4'-N,N'-Dicarbazolbiphenyl (CBP) oder tertiäre aromatische Amine. Wenn ein Verdünnungsmaterial eingesetzt wird, beträgt der Anteil der erfindungsgemäß eingesetzten Triazolderivate in der Licht-emittierenden Schicht im Allgemeinen weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäß eingesetzten Triazolderivate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten in Substanz eingesetzt, wodurch eine aufwendige Coverdampfung der Triazolderivate mit einem Matrixmaterial (Verdünnungsmaterial oder fluoreszierender Farbstoff) vermieden wird. Dafür ist es wesentlich, dass die Triazolderivate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten im Festkörper lumineszieren. Die erfindungsgemäß eingesetzten organischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten zeigen im Festkörper Lumineszenz. Somit enthält die Licht-emittierende Schicht in einer Ausführungsform mindestens ein Triazolderivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten und kein Matrixmaterial ausgewählt aus Verdünnungsmaterial und fluoreszierendem Farbstoff.

Die einzelnen der vorstehend genannten Schichten des OLEDs können wiederum aus 2 oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Beispielsweise kann die Löchertransportierende Schicht aus einer Schicht aufgebaut sein in die aus der Elektrode Löcher injiziert werden und einer Schicht, die die Löcher von der Loch injizierenden Schicht weg in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Die Elektronentransportierende Schicht kann ebenfalls aus mehreren Schichten bestehen, zum Beispiel einer Schicht, worin Elektronen durch die Elektrode injiziert werden, und einer Schicht, die aus der Elektronen-injizierenden Schicht Elektronen erhält und in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Diese genannten Schichten werden jeweils nach Faktoren wie Energieniveau, Temperaturresistenz und Ladungsträgerbeweglichkeit, sowie Energiedifferenz der genannten Schichten mit den organischen Schichten oder den Metallelektroden ausgewählt. Der Fachmann ist in der Lage, den Aufbau der OLEDs so zu wählen, dass er optimal an die erfindungsgemäß als Emittersubstanzen verwendeten organischen Verbindungen angepasst ist.

Um besonders effiziente OLEDs zu erhalten, sollte das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) der Loch-transportierenden Schicht mit der Arbeitsfunktion der Anode angeglichen sein und das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der elektronentransportierenden Schicht sollte mit der Arbeitsfunktion der Kathode angeglichen sein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein OLED enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht. Die weiteren Schichten in dem OLED können aus einem beliebigen Material aufgebaut sein, das üblicherweise in solchen Schichten eingesetzt wird und dem Fachmann bekannt ist.

Die Anode (1) ist eine Elektrode, die positive Ladungsträger bereitstellt. Sie kann zum Beispiel aus Materialien aufgebaut sein, die ein Metall, eine Mischung verschiedener Metalle, eine Metallegierung, ein Metalloxid oder eine Mischung verschiedener Metalloxide enthält. Alternativ kann die Anode ein leitendes Polymer sein. Geeignete Metalle umfassen die Metalle der Gruppen Ib, IVa, Va und VIa des Periodensystems der Elemente sowie die Übergangsmetalle der Gruppe VIII. Wenn die Anode lichtdurchlässig sein soll, werden im Allgemeinen gemischte Metalloxide der Gruppen IIb, IIIb und IVb des Periodensystems der Elemente eingesetzt, zum Beispiel Indium-Zinn-Oxid (ITO). Es ist ebenfalls möglich, dass die Anode (1) ein organisches Material, zum Beispiel Polyanilin enthält, wie beispielsweise in Nature, Vol. 357, Seiten 477 bis 479 (11. Juni 1992) beschrieben ist. Zumindest entweder die Anode oder die Kathode sollten mindestens teilweise transparent sein, um das gebildete Licht auskoppeln zu können.

Geeignete Lochtransportmaterialien für die Schicht (2) des erfindungsgemäßen OLEDs sind zum Beispiel in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologie, 4. Auflage, Vol. 18, Seiten 837 bis 860, 1996 offenbart. Sowohl Löcher transportierende Moleküle als auch Polymere können als Lochtransportmaterial eingesetzt werden. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Moleküle sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (\square -NPD), N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (TPD), 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexan (TAPC), N,N'-Bis(4-methylphenyl)-N,N'-Bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamin (ETPD), Tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylendiamin (PDA), α -Phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrol (TPS), p-(Diethylamino)-benzaldehyddiphenylhydrazon (DEH), Triphenylamin (TPA), Bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methyl-phenyl)methan (MPMP), 1-Phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl]pyrazolin (PPR oder DEASP), 1,2-trans-Bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutan (DCZB), N,N,N',N'-Tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (TTB) und Porphyrinverbindungen wie Kupferphthalocyanine. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Polymere sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylcarbazolen, (Phenylmethyl)polysilanen und Polyanilinen. Es ist ebenfalls möglich, Löcher transportierende

Polymere durch Dotieren Löcher transportierender Moleküle in Polymere wie Polystyrol und Polycarbonat zu erhalten. Geeignete Löcher transportierende Moleküle sind die bereits vorstehend genannten Moleküle.

- 5 Geeignete Elektronen transportierende Materialien für die Schicht (4) der erfindungsgemäßen OLEDs umfassen mit oxinoiden Verbindungen chelatisierte Metalle wie Tris(8-chinolinolato)aluminium (Alq_3), Verbindungen auf Phenanthrolinbasis wie 2,9-Dimethyl,4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (DDPA) oder 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (DPA) und Azolverbindungen wie 2-(4-Biphenylyl)-5-(4-t-butylphenyl)-
10 1,3,4-oxadiazol (PBD) und 3-(4-Biphenylyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazol (TAZ). Dabei kann die Schicht (4) sowohl zur Erleichterung des Elektronentransports dienen als auch als Pufferschicht oder als Sperrschicht, um ein Quenchen des Excitons.
15 tons.

- Die Kathode (5) ist eine Elektrode, die zur Einführung von Elektronen oder negativen Ladungsträgern dient. Die Kathode kann jedes Metall oder Nichtmetall sein, das eine geringere Arbeitsfunktion aufweist als die Anode. Geeignete Materialien für die Kathode
20 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen der Gruppe Ia, zum Beispiel Li, Cs, Erdalkalimetallen der Gruppe IIa, Metallen der Gruppe IIb des Periodensystems der Elemente, umfassend die Seltenerdmetalle und die Lanthanide und Aktinide. Des Weiteren können Metalle wie Aluminium, Indium, Calcium, Barium, Samarium und Magnesium sowie Kombinationen davon eingesetzt werden. Weiterhin können
25 Lithium enthaltende organometallische Verbindungen oder LiF zwischen der organischen Schicht und der Kathode aufgebracht werden, um die Betriebsspannung (Operating Voltage) zu vermindern.

- Das OLED gemäß der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich weitere Schichten enthalten, die dem Fachmann bekannt sind. Beispielsweise kann zwischen der Schicht (2) und der Licht emittierenden Schicht (3) eine Schicht aufgebracht sein, die den Transport der positiven Ladung erleichtert und/oder die Bänderlücke der Schichten aneinander anpasst. Alternativ kann diese weitere Schicht als Schutzschicht dienen. In analoger Weise können zusätzliche Schichten zwischen der Licht emittierenden Schicht (3) und
35 der Schicht (4) vorhanden sein, um den Transport der negativen Ladung zu erleichtern und/oder die Bänderlücke zwischen den Schichten aneinander anzupassen. Alternativ kann diese Schicht als Schutzschicht dienen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße OLED zusätzlich zu den Schichten (1) bis (5) mindestens eine der im Folgenden genannten weiteren Schichten:

- 5 - eine Loch-Injektionsschicht zwischen der Anode (1) und der Löcher-transportierenden Schicht (2);
- eine Blockschicht für Elektronen zwischen der Löcher-transportierenden Schicht (2) und der Licht-emittierenden Schicht (3);
- eine Blockschicht für Löcher zwischen der Licht-emittierenden Schicht (3) und der Elektronen-transportierenden Schicht (4);
- 10 - eine Elektronen-Injektionsschicht zwischen der Elektronen-transportierenden Schicht (4) und der Kathode (5).

Dem Fachmann ist bekannt, wie er (zum Beispiel auf Basis von elektrochemischen Untersuchungen) geeignete Materialien auswählen muss. Geeignete Materialien für die
15 einzelnen Schichten sind dem Fachmann bekannt und z.B. in WO 00/70655 offenbart.

Des Weiteren kann jede der genannten Schichten des erfindungsgemäßen OLEDs aus zwei oder mehreren Schichten ausgebaut sein. Des Weiteren ist es möglich, dass einige oder alle der Schichten (1), (2), (3), (4) und (5) oberflächenbehandelt sind, um die Effi-
20 zienz des Ladungsträgertransports zu erhöhen. Die Auswahl der Materialien für jede der genannten Schichten ist bevorzugt dadurch bestimmt, ein OLED mit einer hohen Effizienz zu erhalten.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen OLEDs kann nach dem Fachmann bekannten
25 Methoden erfolgen. Im Allgemeinen wird das OLED durch aufeinander folgende Dampfabcheidung (Vapor deposition) der einzelnen Schichten auf ein geeignetes Substrat hergestellt. Geeignete Substrate sind zum Beispiel Glas oder Polymerfilme. Zur Dampfabcheidung können übliche Techniken eingesetzt werden wie thermische Verdampfung, Chemical Vapor Deposition und andere. In einem alternativen Verfahren
30 können die organischen Schichten aus Lösungen oder Dispersionen in geeigneten Lösungsmitteln beschichtet werden, wobei dem Fachmann bekannte Beschichtungstechniken angewendet werden.

Im Allgemeinen haben die verschiedenen Schichten folgende Dicken: Anode (2) 500
35 bis 5000 Å, bevorzugt 1000 bis 2000 Å; Löcher-transportierende Schicht (3) 50 bis 1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Licht-emittierende Schicht (4) 10 bis 1000 Å, bevorzugt 100 bis 800 Å, Elektronen transportierende Schicht (5) 50 bis 1000 Å, bevorzugt

200 bis 800 Å, Kathode (6) 200 bis 10.000 Å, bevorzugt 300 bis 5000 Å. Die Lage der Rekombinationszone von Löchern und Elektronen in dem erfindungsgemäßen OLED und somit das Emissionsspektrum des OLED können durch die relative Dicke jeder Schicht beeinflusst werden. Das bedeutet, die Dicke der Elektronentransportschicht sollte bevorzugt so gewählt werden, dass die Elektronen/Löcher Rekombinationszone in der
5 Licht-emittierenden Schicht liegt. Das Verhältnis der Schichtdicken der einzelnen Schichten in dem OLED ist von den eingesetzten Materialien abhängig. Die Schichtdicken von gegebenenfalls eingesetzten zusätzlichen Schichten sind dem Fachmann bekannt.

10

Durch Einsatz der erfindungsgemäß verwendeten Triazolderivate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten in der Licht-emittierenden Schicht der erfindungsgemäßen OLEDs können OLEDs mit hoher Effizienz erhalten werden. Die Effizienz der erfindungsgemäßen OLEDs kann des Weiteren durch Optimierung der anderen Schichten verbessert werden. Beispielsweise können hoch effiziente Kathoden wie Ca, Ba oder LiF eingesetzt werden. Geformte Substrate und neue Löcher-transportierende Materialien, die eine Reduktion der Operationsspannung oder eine Erhöhung der Quanteneffizienz bewirken, sind ebenfalls in den erfindungsgemäßen OLEDs einsetzbar. Des Weiteren können zusätzliche Schichten in
15 den OLEDs vorhanden sein, um die Energielevel der verschiedenen Schichten einzustellen und um Elektrolumineszenz zu erleichtern.

20

25

Die erfindungsgemäßen OLEDs können in allen Vorrichtungen eingesetzt werden, worin Elektrolumineszenz nützlich ist. Geeignete Vorrichtungen sind bevorzugt ausgewählt aus stationären und mobilen Bildschirmen. Stationäre Bildschirme sind z.B. Bildschirme von Computern, Fernsehern, Bildschirme in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen und Hinweistafeln. Mobile Bildschirme sind z.B. Bildschirme in Handys, Laptops, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen.

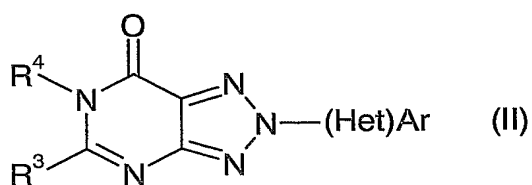
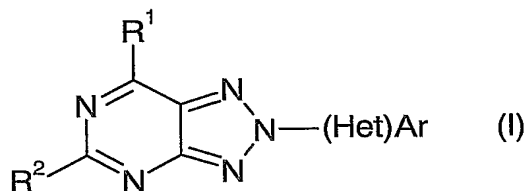
30

Weiterhin können die erfindungsgemäß eingesetzten Triazolderivate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten in OLEDs mit inverser Struktur eingesetzt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäß eingesetzten Triazolderivate in diesen inversen OLEDs wiederum in der Licht-emittierenden Schicht, besonders bevorzugt als Licht-emittierende Schicht ohne weitere
35 Zusätze, eingesetzt. Der Aufbau von inversen OLEDs und die üblicherweise darin eingesetzten Materialien sind dem Fachmann bekannt.

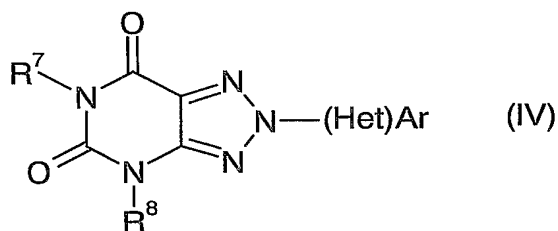
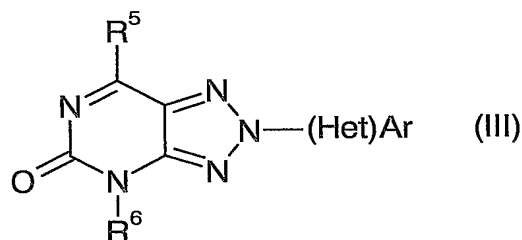
35

Einige der vorstehend genannten Triazolderivate der Formeln I, II, III und IV sind neue Verbindungen, die bisher nicht aus dem Stand der Technik bekannt sind. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Triazolderivate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazolderivaten der allgemeinen Formeln I, II, III und IV

5



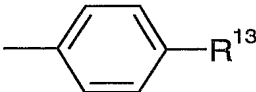
10



15 worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

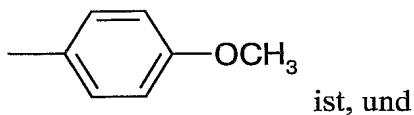
R¹ Halogen, bevorzugt Cl, oder Amino, bevorzugt eine cyclische Aminogruppe, besonders bevorzugt Morpholino;

20 R² Amino, bevorzugt Dimethylamino;

	R^3, R^5	unabhängig voneinander Amino, bevorzugt Dimethylamino oder eine cyclische Aminogruppe, besonders bevorzugt Morpholino, Pyrrolidino oder Piperidino;
5	R^4, R^6	unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder Heteroaryl, bevorzugt H;
10	R^7, R^8	unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, wobei R^7 und R^8 nicht gleichzeitig H bedeuten, bevorzugt Alkyl, besonders bevorzugt Methyl;
	oder R^3 und R^4	bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, bevorzugt ausgewählt aus S, N und O, besonders bevorzugt ein weiteres N-Atom, enthält und gesättigt oder ungesättigt, bevorzugt gesättigt, ist, und unsubstituiert oder substituiert ist; besonders bevorzugt weist der Ring einen Substituenten ausgewählt aus Alkyl und Aryl an dem einen weiteren N-Atom auf, während die übrigen Atome des Rings unsubstituiert sind (d.h. Wasserstoffatome tragen);
15		
20	(Het)Ar	einen Rest der Formel
		
25	R^{13}	H, Alkyl, O-Alkyl, S-Alkyl, O-Aryl, S-Aryl oder Alkenylaryl, bevorzugt O-Alkyl, O-Phenyl, Phenyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder Styryl, das unsubstituiert ist, besonders bevorzugt O-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert ist, ganz besonders bevorzugt in den Verbindungen der Formeln I, II oder III O-CH ₃ oder in den Verbindungen der Formel IV O-CH ₃ oder unsubstituiertes Phenyl.
30		

Die Bedeutungen der Begriffe Alkyl, Aryl, Heteroaryl, O-Alkyl, O-Aryl, S-Alkyl, S-Aryl, Halogen und Amino wurden bereits vorstehend erläutert.

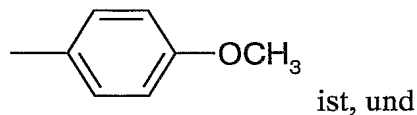
Ganz besonders bevorzugt sind Triazolderivate der Formel I, worin (Het)Ar ein Rest der Formel



R^2 Dimethylamino und R^1 Cl oder Morpholino bedeuten.

5

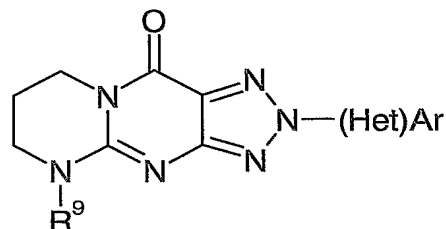
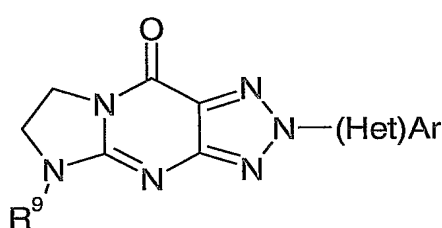
Des Weiteren sind Triazolderivate der Formel II ganz besonders bevorzugt, worin (Het)Ar ein Rest der Formel



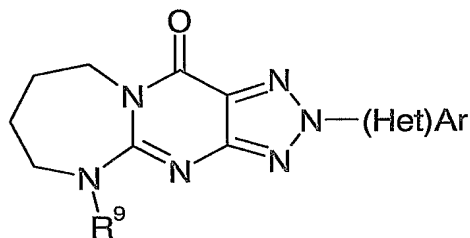
R^4 H und R^3 ein Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dimethylamino, Morpholino, Pyrrolidino und Piperidino ist.

10

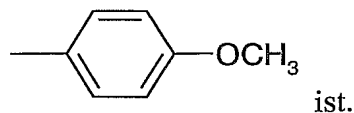
Des Weiteren sind Triazolderivate der Formel II ganz besonders bevorzugt, die die folgenden Formeln aufweisen:



15

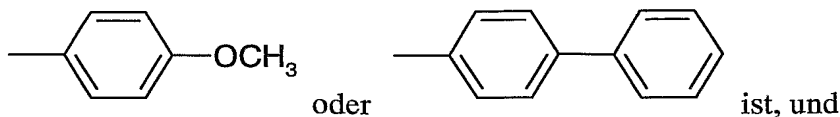


worin R^9 Alkyl oder Aryl bedeutet und (Het)Ar ein Rest der Formel



20

Weiterhin sind Triazolderivate der Formel IV ganz besonders bevorzugt, worin (Het)Ar ein Rest der Formel



R^7 und R^8 jeweils CH_3 bedeuten.

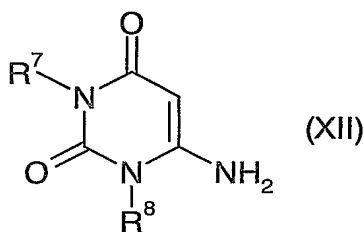
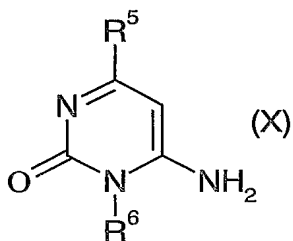
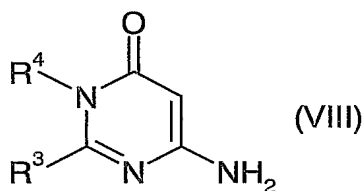
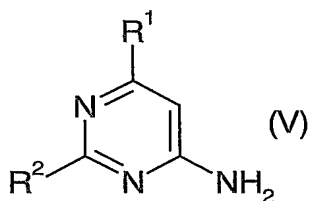
5

Die erfindungsgemäßen Triazolderivate der Formeln I, II, III und IV sind zum Einsatz in OLEDs, bevorzugt zum Einsatz in der Elektronen-leitenden Schicht und/oder in der Licht-emittierenden Schicht geeignet. Besonders bevorzugt werden die vorstehend genannten erfindungsgemäßen Triazolderivate als Emittersubstanzen in der Licht-emittierenden Schicht in OLEDs eingesetzt. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Triazolderivate in OLEDs sowie OLEDs enthaltend die erfindungsgemäßen Triazolderivate und eine Licht-emittierende Schicht, enthaltend die erfindungsgemäßen Triazolderivate wurden, bereits vorstehend erläutert.

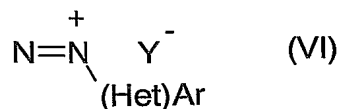
Die erfindungsgemäßen Triazolderivate können nach dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Verfahren wurden ebenfalls bereits vorstehend erläutert.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Triazolderivate der allgemeinen Formeln I, II, III und IV wie vorstehend erwähnt, umfassend die Schritte:

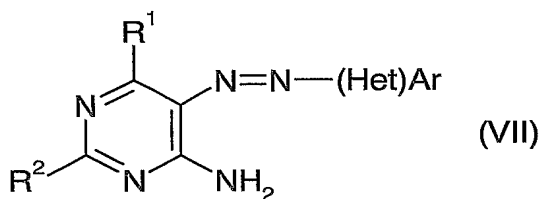
a) Kupplung eines Amins der Formel V, VIII, X oder XII



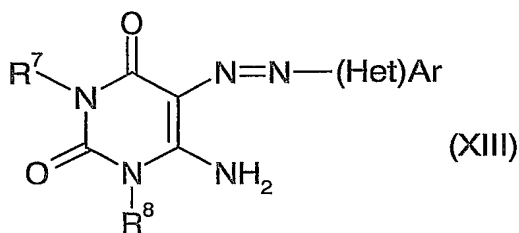
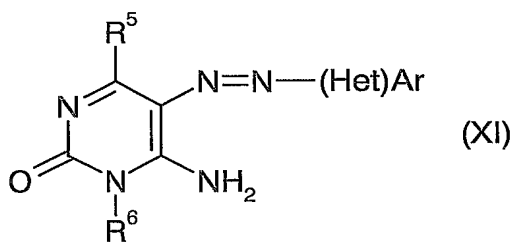
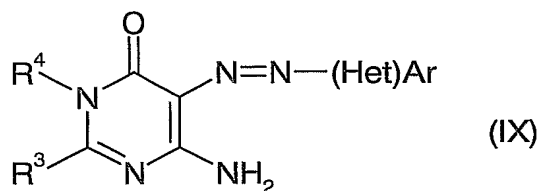
worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 die vorstehend bezüglich der erfindungsgemäßen Triazolderivate aufgeführten Bedeutungen aufweisen, mit einem Diazoniumsalz der Formel VI



- 5 worin (Het)Ar die bezüglich der erfindungsgemäßen Triazolderivate angegebene Bedeutung aufweist und Y^- ein Anion bedeutet, wobei eine Azoverbindung der Formel VII, IX, XI oder XIII erhalten wird,



10



15

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 sowie (Het)Ar die vorstehend bezüglich der erfindungsgemäßen Triazolderivate angegebenen Bedeutungen aufweisen;

- b) oxidativer Ringschluss der Azoverbindungen der Formeln VII, IX, XI oder XIII, wobei die entsprechenden Triazolderivate der Formeln I, II, III oder IV gebildet werden.

5

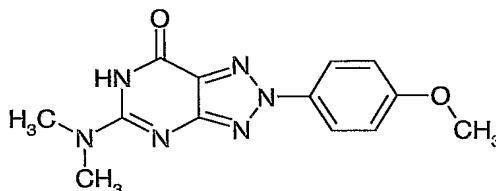
In der Diazoniumverbindung der Formel VI ist das Anion Y⁻ bevorzugt ein Halogenid wie Chlorid oder Bromid, ein Sulfation oder ein Tetrafluoroboration.

- 10 Geeignete Reaktionsbedingungen der Verfahrensschritte a) und b) sind dieselben, die bereits vorstehend erläutert wurden. Die Herstellung der Ausgangsprodukte, die in den Schritten a) und b) eingesetzt werden, wurde ebenfalls vorstehend bereits erläutert und erfolgt im Allgemeinen in Analogie zu nach dem Fachmann bekannten Methoden. Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

15 Beispiele

Beispiel 1

5-Dimethylamino-2-(4-methoxyphenyl)-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-d]pyrimidin-7-on



20

- 37.5 g (0.30 mol) 99 %iges p-Anisidin werden in 150 ml Wasser und 75 g konz. HCl suspendiert und auf 0–5°C gekühlt. Dazu wird eine Lösung von 20.7 g (0.30 mol) Natriumnitrit in 50 ml Wasser innerhalb von 40 min zugetropft. Die Reaktionslösung wird
25 noch 30 min lang bei 0–5°C gerührt und anschließend zu einer Suspension von 46.3 g (0.30 mol) 6-Amino-5-dimethylamino-3H-pyrimidin-4-on und 24.6 g (0.30 mol) Natriumacetat in 460 ml Wasser gegeben. Die Lösung wird 2 Stunden lang bei 0–5°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 75°C getrocknet. Es werden 74.4 g roter Azofarbstoff erhalten. Dieser wird in 904 ml Pyridin suspendiert. Die Suspension wird in
30 eine 70°C heiße Lösung von 200 g (0.80 mol) Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat in 904 ml Wasser innerhalb von 45 min getropft. Anschließend wird die Temperatur auf 90–100°C erhöht, wobei sich der Feststoff zunächst auflöst und sich dann ein gelbbrauner

Niederschlag unter Aufschäumen der Suspension bildet. Die Suspension wird 15 Stunden lang bei 100°C gerührt und dann 6 Stunden lang mit Luft begast. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 75°C im Vakuum getrocknet. Es werden 65.6 g Feststoff erhalten. Zur Reinigung wird eine Probe davon zweimal aus Dimethylformamid umkristallisiert und dann bei 250°C und 3×10^{-5} mbar sublimiert. Es wird ein analysenreiner fast farbloser Feststoff erhalten, der bei 311–312°C schmilzt.

UV/Vis (DMSO): λ_{\max} (lg ϵ) = 348 nm (4.28)

$\lambda_{\max, \text{em}} = 425$ nm

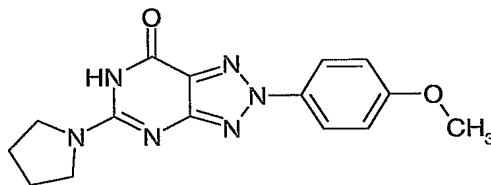
IR (KBr): 1695, 1599, 1566, 1521, 1506, 1434, 1372, 1338, 1279, 1250, 1222, 1169, 963 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; $\text{D}_6\text{-DMSO}$): 3.13 (s; 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.90 (s; 3H, OCH_3), 7.18 (d; 2H, Aromaten-H), 8.02 (d; 2H, Aromaten-H), 11.13 (s; 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz; $\text{D}_6\text{-DMSO}$): 37.96 (q; N-CH_3), 55.64 (q; OCH_3), 114.92 (d; Phenyl-C), 120.00 (d; Phenyl-C), 127.22 (s; quartäres C=N), 132.84 (s; N-Phenyl-C), 154.83 (s; quartäres C=N), 157.21 (s; O-Phenyl-C), 159.51 (s; $\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$, C=O)

Beispiel 2

5-Pyrrolidino-2-(4-methoxyphenyl)-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-d]pyrimidin-7-on

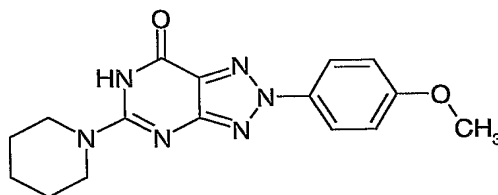


Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel 1 aus 5.41 g (30 mmol) 6-Amino-5-pyrrolidino-3H-pyrimidin-4-on. Es werden 6.45 g Azofarbstoff erhalten, der zu 4.13 g Triazolopyrimidinol (Rohprodukt) oxidiert wird. Zur Reinigung wird eine Probe davon in Dimethylformamid umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 329 – 332 °C (Zersetzung)

UV/Vis (DMSO): λ_{\max} (lg ϵ) = 352 nm (4.27)

IR (KBr): 1705, 1691, 1612, 1592, 1565, 1521, 1507, 1458, 1438, 1403, 1248, 1014, 960, 835, 717 cm^{-1}

Beispiel 3**5-Piperidino-2-(4-methoxyphenyl)-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-d]pyrimidin-7-on**

5

Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel 1 aus 2.94 g (15 mmol) 6-Amino-5-piperidino-3H-pyrimidin-4-on. Es werden 4.08 g Azofarbstoff erhalten, der zu 3.59 g Triazolopyrimidinol (Rohprodukt) oxidiert wird. Zur Reinigung wird eine Probe davon in Dimethylformamid umkristallisiert.

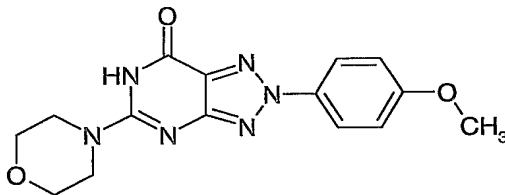
10

Schmelzpunkt 316 – 328 °C (Zersetzung)

UV/Vis (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 348 nm (4.26)

IR (KBr): 1692, 1609, 1588, 1523, 1507, 1454, 1429, 1410, 1279, 1248, 1179, 1019, 963, 834 cm^{-1}

15

Beispiel 4**5-Morpholino-2-(4-methoxyphenyl)-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-d]pyrimidin-7-on**

20

Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel 1 aus 4.79 g (30 mmol) 6-Amino-5-morpholino-3H-pyrimidin-4-on. Es werden 4.00 g Azofarbstoff erhalten, der zu 1.59 g Triazolopyrimidinol (Rohprodukt) oxidiert wird. Zur Reinigung wird eine Probe davon in Dimethylformamid umkristallisiert.

25

Schmelzpunkt 329 – 332 °C (Zersetzung)

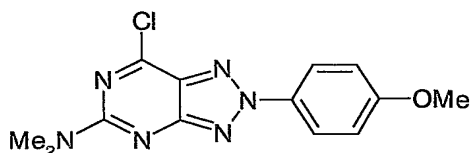
UV/Vis (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 344 nm (4.29)

IR (KBr): 1691, 1609, 1587, 1524, 1507, 1469, 1447, 1369, 1281, 1250, 1116, 1017, 966, 833, 624 cm^{-1}

30

Beispiel 5

7-Chlor-5-dimethylamino-2-(4-methoxyphenyl)-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-d]pyrimidin



5

12.5 g (45 mmol) umkristallisiertes 5-Dimethylamino-2-(4-methoxyphenyl)-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-d]pyrimidin-7-ol werden langsam in 56 ml Phosphoroxychlorid eingetragen. Die Reaktionsmischung wird 3 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wird Phosphoroxychlorid abdestilliert. Der Rückstand wird auf Eis gegeben. Die Suspension wird über Nacht gerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 70°C getrocknet. Das Rohprodukt (12.39 g) wird in 150 ml Dioxan umkristallisiert. Es werden 10.16 g gelber Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt 208–210°C

15

UV/Vis (Acetonitril): ϵ_{max} (lg ϵ) = 312 (3.99), 400 nm (4.20)

IR (KBr): 1613, 1595, 1566, 1548, 1537, 1507, 1413, 1366, 1258, 1214, 1181, 1042, 1027, 986, 829 cm^{-1}

^1H -NMR (500 MHz; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): 3.56 (s; 3H; NCH_3), 3.70 (s; 3H; NCH_3), 4.05 (s; 3H, OCH_3), 7.23 (d; 2H, Aromaten-H), 8.26 (d; 2H, Aromaten-H)

^{13}C -NMR (500 MHz; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): 39.55 (q; N-CH_3), 41.50 (q; N-CH_3), 57.51 (q; OCH_3), 117.44 (d; Phenyl-C), 124.38 (d; Phenyl-C), 131.98 (s; quartäres C=N), 134.82 (s; N-Phenyl-C), 151.49 (s; C-Cl), 154.27 (s; O-Phenyl-C), 163.35 (s; quartäres C=N), 163.65 (s; $\text{C-N(CH}_3)_2$)

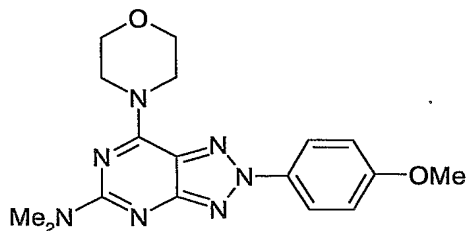
25

Beispiel 6

5-Dimethylamino-7-morpholino-2-(4-methoxyphenyl)-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-d]-pyrimidin

30

31



Zu einer Lösung von 1.50 g (4.92 mmol) 7-Chlor-5-dimethylamino-2-(4-methoxyphenyl)-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-d]pyrimidin in 20 ml Ethanol werden 1.73 g (19.9 mmol) Morpholin bei Raumtemperatur unter Rühren zugetropft. Nach 45 min wird die Lösung mit 80 ml Wasser versetzt und noch 3 Stunden gerührt, wobei ein Niederschlag ausflockte. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 75°C getrocknet. Das Rohprodukt (1.71 g) wird zweimal in jeweils 20 ml Dioxan umkristallisiert. Es werden 0.65 g (37 %) hellgelbes Pulver isoliert.

Schmelzpunkt 220–227°C

UV/Vis (Methylenchlorid): λ_{max} (lg ϵ) = 258 (4.34), 290 (4.18), 374 nm (4.28)

(Chloroform): $\lambda_{\text{max,em}}$ = 449 nm

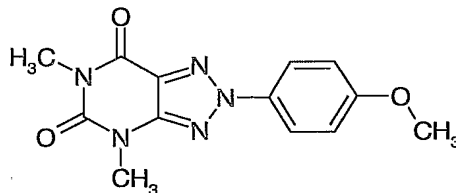
IR (KBr): 1583, 1574, 1532, 1506, 1446, 1400, 1388, 1359, 1247, 1230, 1160, 1111, 1021, 967, 835 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): 3.25 (s; 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.88 (s; 3H, OCH_3), 3.89 (m; 4H, N-CH_2), 4.00 (breit; 2H, O-CH_2), 4.40 (breit; 2H, O-CH_2), 6.97 (d; 2H, Aromaten-H), 8.10 (d; 2H, Aromaten-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): 37.48 (q; N-CH_3), 43.50 (t; N-CH_2), 47.50 (t; N-CH_2), 55.54 (q; OCH_3), 66.88 (t; O-CH_2), 114.27 (d; Phenyl-C), 120.84 (d; Phenyl-C), 123.60 (s; quartäres C=N), 133.61 (s; N-Phenyl-C), 153.80 (s; O-Phenyl-C), 159.51 (s; quartäres C=N), 160.95 (s; C-Morpholino), 162.23 (s; $\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$)

Beispiel 7

2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-dimethyl-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-d]uracil



Zu einer Lösung von 4.34 g (15.0 mmol) 6-Amino-5-(4-methoxyphenylazo)-1,3-dimethyl-uracil in 52.5 ml Pyridin wird eine Lösung von 11.6 g (46.5 mmol) Kupfersulfat-pentahydrat in 52.5 ml Wasser bei 70°C innerhalb von 45 min unter Rühren zuge-
 5 tropft. Anschließend wird die Reaktionstemperatur auf 90-100°C erhöht. Die Reaktions-
 lösung wird 15 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt und dann 6 Stunden lang
 mit Luft begast. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird der
 entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 75°C im Vakuum
 10 getrocknet. Das Rohprodukt (3.84 g) wird zweimal in jeweils 50 ml Dioxan umkristalli-
 siert. 2.23 g (52 %) farbloser Feststoff werden isoliert.

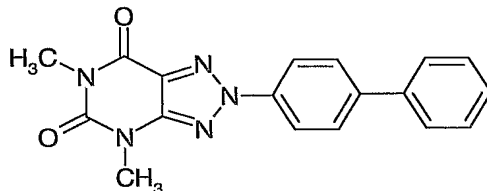
Schmelzpunkt 221–223°C

UV/Vis (Methylenchlorid): ϵ_{\max} (lg ϵ) = 326 nm (4.35)
 15 (THF): $\epsilon_{\max,em}$ = 395 nm
 IR (KBr): 1717, 1679, 1611, 1512, 1423, 1415, 1353, 1299, 1263, 1256, 1172, 1059,
 1021, 838, 747 cm⁻¹
¹H-NMR (500 MHz; D₆-DMSO): 3.30 (s; 3H; NCH₃), 3.50 (s; 3H; NCH₃), 3.87 (s; 3H,
 20 OCH₃), 7.16 (d; 2H, Aromaten-H), 7.99 (d; 2H, Aromaten-H)
¹³C-NMR (500 MHz; D₆-DMSO): 27.93 (q; N-CH₃), 30.59 (q; N-CH₃), 55.47 (q;
 OCH₃), 114.79 (d; Phenyl-C), 120.49 (d; Phenyl-C), 125.89 (s; quartäres C=N), 132.03
 (s; N-Phenyl-C), 149.71 (s; O-Phenyl-C), 150.61 (s; C=O), 155.43 (s; C=O), 159.58 (s;
 quartäres C=N)

25

Beispiel 8

2-Biphenyl-4-yl-4,6-dimethyl-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-d]uracil



30

Zu einer Lösung von 20.1 g (60.0 mmol) 6-Amino-5-(biphenyl-4-ylazo)-1,3-dimethyl-uracil in 210 ml Pyridin wird eine Lösung von 47.2 g (189 mmol) Kupfersulfat-pentahydrat in 210 ml Wasser bei 70°C innerhalb von 20 min unter Rühren zugetropft.

Anschließend wird die Reaktionstemperatur auf 90-100°C erhöht. Die Reaktionslösung wird 16.5 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt und dann 6 Stunden lang mit Luft begast. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 75°C im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (14.36 g) wird mit Acetonitril extrahiert, wobei die Verunreinigungen in Lösung gehen. Aus dem Rückstand werden nach dem Trocknen 8.18 g (41 %) gelblicher Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt 247–250°C

10

UV/Vis (Methylenchlorid): ϵ_{\max} (lg ϵ) = 330 nm (4.50)

(Chloroform): $\epsilon_{\max,em}$ = 402 nm

IR (KBr): 1723, 1685, 1610, 1603, 1556, 1548, 1522, 1490, 1423, 1414, 1353, 1299, 964, 766, 742 cm^{-1}

15

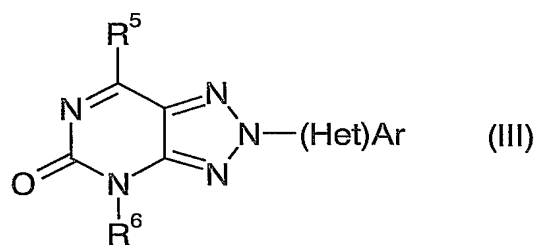
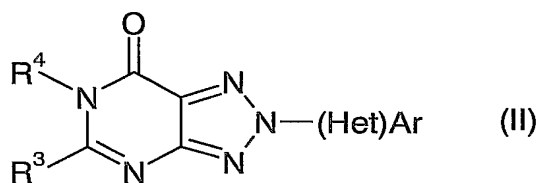
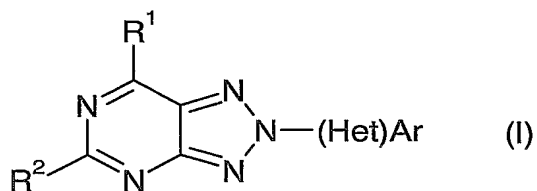
^1H -NMR (500 MHz; CDCl_3): 3.45 (s; 3H; NCH_3), 3.65 (s; 3H; NCH_3), 7.40 (m; 1H, Phenyl-H), 7.48 (m; 2H, Aromaten-H), 7.65 (m; 2H, Aromaten-H), 7.57 (m; 2H, Aromaten-H), 8.42 (m; 2H, Aromaten-H)

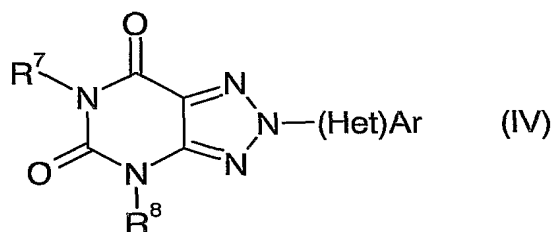
20

^{13}C -NMR (500 MHz; CDCl_3/D_6 -DMSO): 28.50 (q; N-CH_3), 31.03 (q; N-CH_3), 119.70 (d; Phenyl-C), 126.40 (s; quartäres C=N), 126.86 (d; Phenyl-C), 127.90 (d; Phenyl-C), 127.94 (d; Phenyl-C), 128.91 (d; Phenyl-C), 138.12 (s; N-Phenyl-C), 139.22 (s; Phenyl-C), 150.00 (s; C=O), 150.93 (s; C=O), 156.07 (s; quartäres C=N)

Patentansprüche

1. Verwendung von Triazolderivaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tri-
azolopyrimidinderivaten und Triazolouracilderivaten in organischen Leuchtdio-
den.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Triazolderivate
als Emittermoleküle eingesetzt werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Triazolderivate
als Wirtsmoleküle in der Emitterschicht eingesetzt werden.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die
Triazolderivate ausgewählt sind aus Verbindungen der Strukturformeln I, II, III
oder IV:

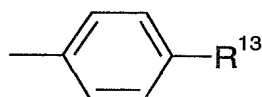




worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- 5 R^1, R^2 , unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, O-Alkyl, O-Aryl, Halogen oder Amino, wobei mindestens einer der Substituenten R^1 oder R^2 OH, O-Alkyl, O-Aryl, Halogen oder Amino bedeutet;
- R^3, R^5 unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, O-Alkyl, O-Aryl, Halogen oder Amino;
- 10 R^4, R^6, R^7, R^8 unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder Heteroaryl; oder
- R^3 und R^4 bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 4- bis 8-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält und gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert oder substituiert ist;
- 15 (Het)Ar Aryl oder Heteroaryl.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest (Het)Ar ein Rest der Formel
- 20



ist, worin

- 25 R^{13} H, Alkyl, O-Alkyl, S-Alkyl, Aryl, O-Aryl, S-Aryl oder Alkenylaryl bedeutet, bevorzugt H, OCH₃, Phenyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder Styryl, das unsubstituiert ist.

6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass in den Triazolderivaten der Formel I

- 30 R^1 Cl, OH, OCH₃, OPh oder Morpholino bedeutet, bevorzugt OH, OCH₃, Cl oder Morpholino, besonders bevorzugt Cl oder Morpholino;

und/oder

R^2 OH, OCH_3 , OPh, Piperidino, Pyrrolidino, Morpholino oder $N(CH_3)_2$ bedeutet, bevorzugt OH, $N(CH_3)_2$, Piperidino, Pyrrolidino oder Morpholino, besonders bevorzugt $N(CH_3)_2$.

5

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass in den Triazolderivaten der Formeln II oder III

10

R^3 , R^5 unabhängig voneinander OH, OCH_3 , OPh, Piperidino, Pyrrolidino, Morpholino oder $N(CH_3)_2$ bedeuten, bevorzugt OH, $N(CH_3)_2$, Piperidino, Pyrrolidino oder Morpholino, besonders bevorzugt Piperidino, Pyrrolidino oder Morpholino;

und/oder

R^4 , R^6 unabhängig voneinander H, CH_3 oder Phenyl bedeuten, bevorzugt H.

15

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass in den Triazolderivaten der Formel II

20

R^3 und R^4 gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, bevorzugt ausgewählt aus S, N und O, besonders bevorzugt ein weiteres N-Atom, enthält und gesättigt oder ungesättigt, bevorzugt gesättigt, ist, und unsubstituiert oder substituiert ist; besonders bevorzugt weist der Ring einen Substituenten ausgewählt aus Alkyl und Aryl an dem einen weiteren N-Atom auf, während die übrigen Atome des Rings unsubstituiert sind.

25

9. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass in den Triazolderivaten der Formel IV

30

R^7 und R^8 unabhängig voneinander H, CH_3 oder Phenyl, bevorzugt CH_3 bedeuten.

35

10. Organische Leuchtdiode enthaltend mindestens ein Triazolderivat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

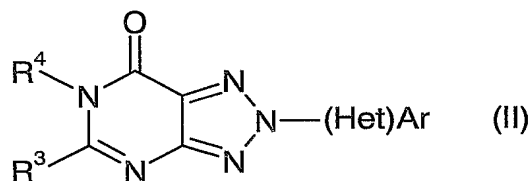
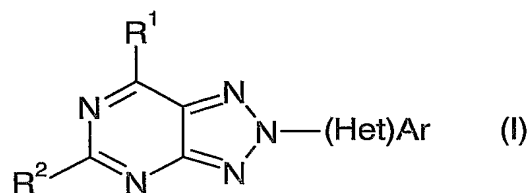
11. Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens ein Triazolderivat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

12. Organische Leuchtdiode enthaltend eine Licht-emittierende Schicht gemäß Anspruch 11.

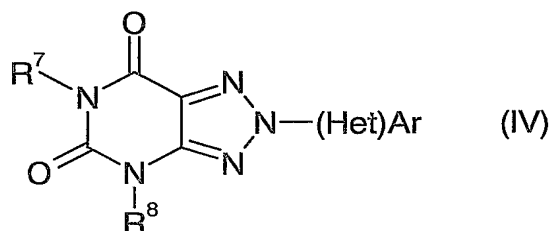
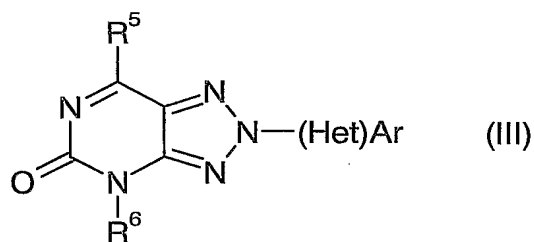
5 13. Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen wie Bildschirmen von Computern, Fernsehern, Bildschirmen in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen, Hinweistafeln und mobilen Bildschirmen wie Bildschirmen in Handys, Laptops, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen enthaltend ein OLED gemäß Anspruch 10 oder 12.

10

14. Triazolderivate der allgemeinen Formel I, II, III oder IV



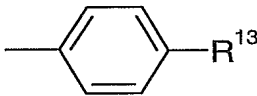
15



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

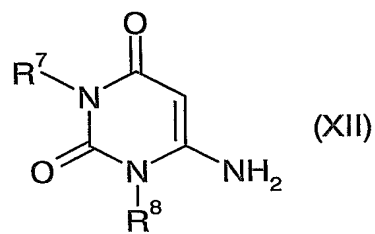
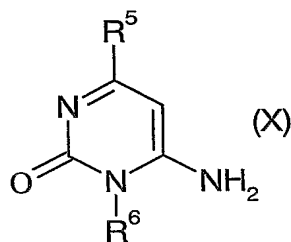
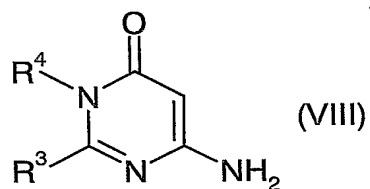
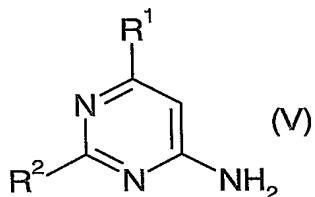
20

38

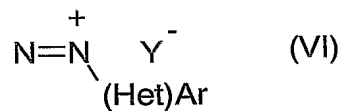
- R^1 Halogen, bevorzugt Cl, oder Amino, bevorzugt eine cyclische Aminogruppe, besonders bevorzugt Morpholino;
- R^2 Amino, bevorzugt Dimethylamino;
- R^3, R^5 unabhängig voneinander Amino, bevorzugt Dimethylamino oder eine cyclische Aminogruppe, besonders bevorzugt Morpholino, Pyrrolidino oder Piperidino;
- R^4, R^6 unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder Heteroaryl, bevorzugt H;
- R^7, R^8 unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, wobei R^7 und R^8 nicht gleichzeitig H bedeuten, bevorzugt Alkyl, besonders bevorzugt Methyl;
- oder
 R^3 und R^4 gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, bevorzugt ausgewählt aus S, N und O, besonders bevorzugt ein weiteres N-Atom, enthält und gesättigt oder ungesättigt, bevorzugt gesättigt, ist, und unsubstituiert oder substituiert ist; besonders bevorzugt weist der Ring einen Substituenten ausgewählt aus Alkyl und Aryl an dem einen weiteren N-Atom auf, während die übrigen Atome des Rings unsubstituiert sind;
- (Het)Ar einen Rest der Formel
 
- R^{13} H, Alkyl, O-Alkyl, S-Alkyl, Aryl, O-Aryl, S-Aryl oder Alkenylaryl, bevorzugt O-Alkyl, O-Phenyl, Phenyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder Styryl, das unsubstituiert ist, besonders bevorzugt O-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert ist, ganz besonders bevorzugt in den Verbindungen der Formeln I, II oder III O-CH₃ oder in den Verbindungen der Formel IV O-CH₃ oder unsubstituiertes Phenyl.

15. Verfahren zur Herstellung von Triazolderivaten der allgemeinen Formeln I, II, III und IV gemäß Anspruch 14, umfassend die Schritte:

- 5 a) Kupplung eines Amins der Formel V, VIII, X oder XII

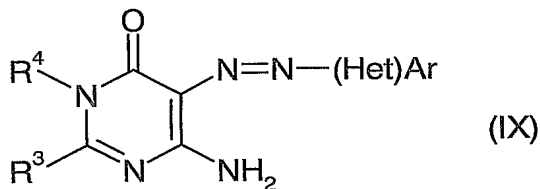
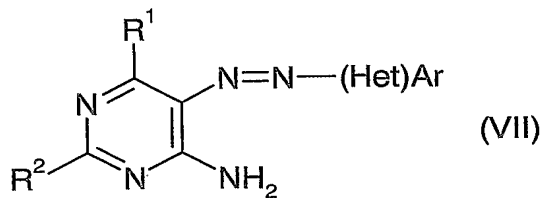


mit einem Diazoniumsalz der Formel VI



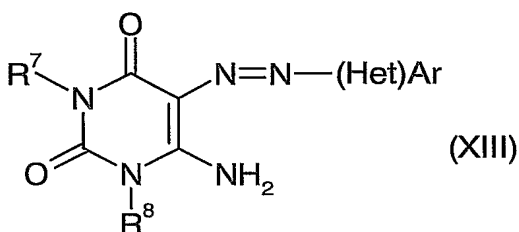
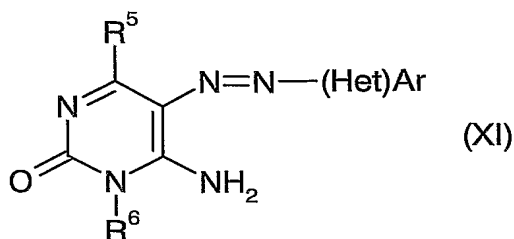
10

wobei eine Azoverbindung der Formel VII, IX, XI oder XIII erhalten wird;



15

40



und

5

- b) oxidativer Ringschluss der Azoverbindung der Formel VII, IX, XI oder XII, wobei das entsprechende Triazolderivat der Formel I, II, III oder IV gebildet wird;

10

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

R^1 Halogen, bevorzugt Cl, oder Amino, bevorzugt eine cyclische Aminogruppe, besonders bevorzugt Morpholino;

15

R^2 Amino, bevorzugt Dimethylamino;

R^3, R^5 unabhängig voneinander Amino, bevorzugt Dimethylamino oder eine cyclische Aminogruppe, besonders bevorzugt Morpholino, Pyrrolidino oder Piperidino;

20

R^4, R^6 unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder Heteroaryl, bevorzugt H;

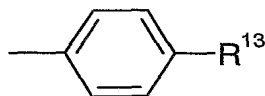
R^7, R^8 unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, wobei R^7 und R^8 nicht gleichzeitig H bedeuten, bevorzugt Alkyl, besonders bevorzugt Methyl;

25

oder

R^3 und R^4 gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, bevorzugt ausgewählt aus S, N und O, besonders bevorzugt ein weiteres N-Atom, enthält und gesättigt oder ungesättigt, bevorzugt gesättigt, ist, und unsubstituiert oder substituiert ist; besonders bevorzugt weist der Ring einen Substituenten ausgewählt aus Alkyl und Aryl an dem einen weiteren N-Atom auf, während die übrigen Atome des Rings unsubstituiert sind;

10 (Het)Ar einen Rest der Formel



15 R^{13} H, Alkyl, O-Alkyl, S-Alkyl, Aryl, O-Aryl, S-Aryl oder Alkenylaryl, bevorzugt O-Alkyl, O-Phenyl, Phenyl, das substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder Styryl, das unsubstituiert ist, besonders bevorzugt O-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert ist, ganz besonders bevorzugt in den Verbindungen der Formeln I, II oder III O-CH₃ oder in den Verbindungen der Formel IV O-CH₃ oder unsubstituiertes Phenyl;

20

und

Y^- ein Anion, bevorzugt ein Halogenid wie Chlorid oder Bromid, ein Sulfation oder ein Tetrafluorboration.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/002697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/30 C07D487/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K H05B H01L C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 157 443 A (FLETCHER, IAN J) 5 June 1979 (1979-06-05)	14, 15
A	column 4, line 1 - line 35 column 4; compounds (6),(7) -----	1-13
X	DE 27 49 902 A1 (CIBA-GEIGY AG) 18 May 1978 (1978-05-18)	14, 15
A	claims 1-11 page 17, paragraph 2 page 27; example 1 -----	1-13
A	EP 1 026 222 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 9 August 2000 (2000-08-09) claims 6,9,13 -----	1-13
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 2005

Date of mailing of the international search report

03/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kövecs, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/002697

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 04 330 A1 (BASF AG) 9 August 1984 (1984-08-09) claims 1-6 page 7, line 1 - line 8 -----	1-15
A	US 4 739 053 A (ALBERT ET AL) 19 April 1988 (1988-04-19) column 9, line 30 - line 36 column 7, line 48 - column 8, line 47 column 2, line 1 - column 3, line 57 -----	1-15
A	US 3 817 990 A (STROBEL A, US ET AL) 18 June 1974 (1974-06-18) example 10 column 1, line 45 - line 62 -----	1-15
A	NARITA S ET AL: "APPLICATION OF FLUORESCENT TRIAZOLES TO ANALYTICAL CHEMISTRY. I. DETERMINATION OF AROMATIC PRIMARY AMINE WITH 2,4,6-TRIAMINOPYRIMIDINE AS A REAGENT" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN, TOKYO, JP, vol. 33, no. 11, 1985, pages 4928-4934, XP008049633 ISSN: 0009-2363 page 4928 - page 4930 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/002697

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4157443	A	05-06-1979	CH 632629 A	29-10-1982
			LU 76169 A1	10-07-1978
			CA 1089856 A1	18-11-1980
			DE 2749902 A1	18-05-1978
			ES 464241 A1	16-07-1978
			FR 2370746 A1	09-06-1978
			GB 1556083 A	21-11-1979
			JP 53060933 A	31-05-1978
			MX 147779 A	12-01-1983
			NL 7712146 A	16-05-1978
			US 4236003 A	25-11-1980
			US 4331805 A	25-05-1982
			BE 860684 A1	10-05-1978
DE 2749902	A1	18-05-1978	CH 632629 A	29-10-1982
			LU 76169 A1	10-07-1978
			CA 1089856 A1	18-11-1980
			ES 464241 A1	16-07-1978
			FR 2370746 A1	09-06-1978
			GB 1556083 A	21-11-1979
			JP 53060933 A	31-05-1978
			MX 147779 A	12-01-1983
			NL 7712146 A	16-05-1978
			US 4236003 A	25-11-1980
			US 4331805 A	25-05-1982
			US 4157443 A	05-06-1979
			BE 860684 A1	10-05-1978
EP 1026222	A	09-08-2000	JP 2000226573 A	15-08-2000
			JP 3575335 B2	13-10-2004
			JP 2001003044 A	09-01-2001
			JP 2001043973 A	16-02-2001
			DE 60000455 D1	24-10-2002
			DE 60000455 T2	25-09-2003
			EP 1026222 A2	09-08-2000
			KR 2000057931 A	25-09-2000
			US 6391482 B1	21-05-2002
DE 3304330	A1	09-08-1984	DE 3460116 D1	12-06-1986
			EP 0116341 A1	22-08-1984
			JP 1757571 C	20-05-1993
			JP 4047670 B	04-08-1992
			JP 59148786 A	25-08-1984
			US 4739053 A	19-04-1988
US 4739053	A	19-04-1988	DE 3304330 A1	09-08-1984
			DE 3460116 D1	12-06-1986
			EP 0116341 A1	22-08-1984
			JP 1757571 C	20-05-1993
			JP 4047670 B	04-08-1992
			JP 59148786 A	25-08-1984
US 3817990	A	18-06-1974	CA 963464 A1	25-02-1975
			CH 534729 A	15-03-1973
			DE 2129855 A1	23-12-1971
			FR 2099153 A5	10-03-1972
			GB 1331683 A	26-09-1973
			GB 1331682 A	26-09-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/002697

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/30 C07D487/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K H05B H01L C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 157 443 A (FLETCHER, IAN J) 5. Juni 1979 (1979-06-05)	14, 15
A	Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 35 Spalte 4; Verbindungen (6),(7) -----	1-13
X	DE 27 49 902 A1 (CIBA-GEIGY AG) 18. Mai 1978 (1978-05-18)	14, 15
A	Ansprüche 1-11 Seite 17, Absatz 2 Seite 27; Beispiel 1 -----	1-13
A	EP 1 026 222 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 9. August 2000 (2000-08-09) Ansprüche 6,9,13 -----	1-13
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juli 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kövecs, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 33 04 330 A1 (BASF AG) 9. August 1984 (1984-08-09) Ansprüche 1-6 Seite 7, Zeile 1 - Zeile 8 -----	1-15
A	US 4 739 053 A (ALBERT ET AL) 19. April 1988 (1988-04-19) Spalte 9, Zeile 30 - Zeile 36 Spalte 7, Zeile 48 - Spalte 8, Zeile 47 Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 3, Zeile 57 -----	1-15
A	US 3 817 990 A (STROBEL A,US ET AL) 18. Juni 1974 (1974-06-18) Beispiel 10 Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 62 -----	1-15
A	NARITA S ET AL: "APPLICATION OF FLUORESCENT TRIAZOLES TO ANALYTICAL CHEMISTRY. I. DETERMINATION OF AROMATIC PRIMARY AMINE WITH 2,4,6-TRIAMINOPYRIMIDINE AS A REAGENT" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN, TOKYO, JP, Bd. 33, Nr. 11, 1985, Seiten 4928-4934, XP008049633 ISSN: 0009-2363 Seite 4928 - Seite 4930 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/002697

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4157443	A	05-06-1979	CH	632629 A	29-10-1982
			LU	76169 A1	10-07-1978
			CA	1089856 A1	18-11-1980
			DE	2749902 A1	18-05-1978
			ES	464241 A1	16-07-1978
			FR	2370746 A1	09-06-1978
			GB	1556083 A	21-11-1979
			JP	53060933 A	31-05-1978
			MX	147779 A	12-01-1983
			NL	7712146 A	16-05-1978
			US	4236003 A	25-11-1980
			US	4331805 A	25-05-1982
			BE	860684 A1	10-05-1978
DE 2749902	A1	18-05-1978	CH	632629 A	29-10-1982
			LU	76169 A1	10-07-1978
			CA	1089856 A1	18-11-1980
			ES	464241 A1	16-07-1978
			FR	2370746 A1	09-06-1978
			GB	1556083 A	21-11-1979
			JP	53060933 A	31-05-1978
			MX	147779 A	12-01-1983
			NL	7712146 A	16-05-1978
			US	4236003 A	25-11-1980
			US	4331805 A	25-05-1982
			US	4157443 A	05-06-1979
			BE	860684 A1	10-05-1978
EP 1026222	A	09-08-2000	JP	2000226573 A	15-08-2000
			JP	3575335 B2	13-10-2004
			JP	2001003044 A	09-01-2001
			JP	2001043973 A	16-02-2001
			DE	60000455 D1	24-10-2002
			DE	60000455 T2	25-09-2003
			EP	1026222 A2	09-08-2000
			KR	2000057931 A	25-09-2000
			US	6391482 B1	21-05-2002
DE 3304330	A1	09-08-1984	DE	3460116 D1	12-06-1986
			EP	0116341 A1	22-08-1984
			JP	1757571 C	20-05-1993
			JP	4047670 B	04-08-1992
			JP	59148786 A	25-08-1984
			US	4739053 A	19-04-1988
US 4739053	A	19-04-1988	DE	3304330 A1	09-08-1984
			DE	3460116 D1	12-06-1986
			EP	0116341 A1	22-08-1984
			JP	1757571 C	20-05-1993
			JP	4047670 B	04-08-1992
			JP	59148786 A	25-08-1984
US 3817990	A	18-06-1974	CA	963464 A1	25-02-1975
			CH	534729 A	15-03-1973
			DE	2129855 A1	23-12-1971
			FR	2099153 A5	10-03-1972
			GB	1331683 A	26-09-1973
			GB	1331682 A	26-09-1973